## 明 細 書

## 金属用研磨液及び研磨方法

### 5 技術分野

本発明は、半導体デバイスの配線形成工程に好適な金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法に関する。

## 背景技術

20

10 近年、半導体集積回路(LSI)の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨(CMP)法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許No.4944836号明細書に開示されている。

近年、LSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば日本特開平2-278822号公報に開示されている。

金属のCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤(プラテン)
25 上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定

10

20

25

の圧力(研磨圧力或いは研磨荷重)を加えた状態で研磨定盤を回 し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜 を除去するものである。

てMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体 砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、金属防食剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、СMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌(Journal of Electrochemical Society)の第138巻11号(1991年発行)の3460~3464頁に開示されている。

15 CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであると解釈できる。

但し、問題点として、金属膜表面の溶解(以下、エッチングという。)が挙げられる。凹部の金属膜表面の酸化層もエッチングされて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。例えば、埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿のように窪む現象(ディッシング)が懸念される。また、エッチングにより金属表面の荒れ(コロージョン)も生じること

がある。

5

10

20

25

これを防ぐためにさらに金属防食剤が添加される。ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びBTA(ベンゾトリアゾール)を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば日本特開平8-83780号公報に記載されている。

しかし、金属防食剤の添加により、研磨速度が低下することがある。平坦化特性を維持するためには、酸化金属溶解剤と金属防食剤の効果のパランスを取ることが重要であり、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されて CMPによる研磨速度が大きく、かつ凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされないことが望ましい。

このように酸化金属溶解剤と金属防食剤を添加して化学反応 の効果を加えることにより、CMPによる研磨速度が向上すると 共に、CMPされる金属層表面の損傷(ダメージ)も低減される 効果が得られる。

一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への 銅拡散防止のためにバリア層として、タングステン、窒化タング ステン、タングステン合金及びその他のタングステン化合物等の 導体膜が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配 線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要 がある。しかし、これらのバリア層用導体膜は、銅或いは銅合金 に比べ硬度が高いために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合 わせでは十分なCMP速度が得られず、バリア層をCMPにより 取り除く間に銅または銅合金等がエッチングされ配線厚さが低 下するという問題が生じる。

本発明は、エッチング速度を低く保ちつつ、研磨速度を充分上昇させ、金属表面の腐食とディッシングの発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液を提供するものである。

また、本発明は、エッチング速度を低く保ちつつ、研磨速度を充分上昇させ、金属表面の腐食とディッシングの発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を生産性、作業性、歩留まり良く、行うことのできる金属の研磨方法を提供するものである。

#### 発明の開示

5

10

本発明の研磨液は、以下の(1)~(20)の金属用研磨液及び研磨方法に関する。

- 15 (1) 酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤及び水を含有し、 前記金属防食剤がアミノートリアゾール骨格を有する化合物及 びイミダゾール骨格を有する化合物の少なくとも一方である金 属用研磨液。
- (2) アミノートリアゾール骨格を有する化合物が、トリアゾ 20 一ル環の炭素にアミノ基が結合した化合物である上記(1)記載 の金属用研磨液。
  - (3) アミノートリアゾール骨格を有する化合物が、3-アミノー1,2,4-トリアゾールである上記(1)または(2)記載の金属用研磨液。
- 25 (4) イミダゾール骨格を有する化合物が、下記一般式 (I)

$$R_1$$
 $N$ 
 $R_2$ 
 $N$ 
 $R_3$ 

(-般式(I)中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、それぞれ独立して水素原子、アミノ基、又は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル鎖を示す。ただし、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ のすべてが水素原子である場合を除く。)で表される化合物である上記(1)記載の金属用研磨液。

- (5) イミダゾール骨格を有する化合物が、2ーメチルイミダゾール、2ーエチルイミダゾール、2ー (イソプロピル) イミダゾール、2ープロピルイミダゾール、2ープチルイミダゾール、4ーメチルイミダゾール、2,4ージメチルイミダゾール及び2ーエチルー4ーメチルイミダゾールからなる群より選ばれる少なくとも一種である上記(1)または(4)記載の金属用研磨液。
  - (6) 金属防食剤が、アミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物をさらに含む上記(1)~(5)のいずれか記載の金属用研磨液。
- 15 (7) アミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物が 1,2,3ートリアゾール、1,2,4ートリアゾール、ベンゾ トリアゾール及び1ーヒドロキシベンゾトリアゾールからなる 群より選ばれる少なくとも一種である上記(6)記載の金属用研 磨液。
- 20 (8) 金属防食剤が、アミノートリアゾール骨格を有する化合物及びアミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物の少なくとも一方と、イミダゾール骨格を有する化合物とを含む上記(6)または(7)記載の金属用研磨液。

- (9) 金属防食剤が、アミノートリアゾール骨格を有する化合物とアミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物とを含む上記(6)~(8)のいずれか記載の金属用研磨液。
- (10) さらに水溶性ポリマを含む上記 (1) ~ (9) のいず 5 れか記載の金属用研磨液。
  - (11) 水溶性ポリマが、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸のエステル、ポリカルボン酸の塩、ポリアクリルアミド及びピニル系ポリマからなる群より選ばれた少なくとも一種である上記(10)記載の金属用研磨液。
- 10 (12) 金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、過硫酸塩及びオゾン水からなる群より選ばれる少なくとも一種である上記(1)~(11)のいずれか記載の金属用研磨液。
- (13) 酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸 15 のアンモニウム塩及び硫酸からなる群より選ばれる少なくとも 一種である上記(1)~(12)のいずれか記載の金属用研磨液。 (14) さらに、砥粒を含む上記(1)~(13)のいずれか 記載の金属研磨液。
- (15) 研磨される金属膜が、銅、銅合金、銅酸化物、銅合金 20 の酸化物、タンタル及びその化合物、チタン及びその化合物、タ ングステン及びその化合物からなる群より選ばれる少なくとも 一種である上記(1)~(14)のいずれか記載の金属用研磨液。
- (16) 研磨定盤の研磨布上に上記(1)~(15)のいずれ か記載の金属用研磨液を供給しながら、金属膜を有する基体を研 25 磨布に押圧した状態で研磨定盤と基体とを相対的に動かすこと によって金属膜を研磨する研磨方法。

(17) 金属膜が、銅、銅合金、銅の酸化物、銅合金の酸化物、 タンタル及びその化合物、チタン及びその化合物、タングステン 及びその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種である 上記(16)記載の研磨方法。

5 (18) 二種以上の金属膜の積層を連続して研磨する上記 (1 6)または (17)記載の研磨方法。

(19) 二種以上の金属の積層膜のうち、初めに研磨される第一の膜が銅、銅合金、銅酸化物、銅合金の酸化物から選ばれる一種以上であり、次に研磨される第二の膜がタンタル及びその化合物、チタン及びその化合物、タングステン及びその化合物から選ばれる一種以上である上記(18)記載の研磨方法。

(20) 表面が凹部および凸部からなる層間絶縁膜と、前記層間絶縁膜を表面に沿って被覆するバリア層と、前記凹部を充填してバリア層を被覆する配線金属層とを有する基板の配線金属層を研磨して前記凸部のバリア層を露出させる第1研磨工程と、該第1研磨工程後に、少なくともバリア層および凹部の配線金属層を研磨して凸部の層間絶縁膜を露出させる第2研磨工程とを含み、少なくとも第2研磨工程で上記(1)~(15)のいずれか記載の金属用研磨液を用いて研磨する研磨方法。

20

10

15

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の金属用研磨液は、主要構成成分として酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤及び水を含有してなり、前記金属防食剤は、 25 アミノートリアゾール骨格を有する化合物及びイミダゾール骨格を有する化合物の少なくとも一方である。

本発明におけるイミダゾール骨格を有する化合物は、特に制限はなく、例えば下記一般式(I)で表される化合物を挙げることができる。

$$R_1$$
 $N$ 
 $R_2$ 
 $N$ 
 $R_3$ 

一般式(I)中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、それぞれ独立して水素原子、アミノ基、又は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル鎖を示す。ただし、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ のすべてが水素原子である場合を除く。

イミダゾール骨格を有する化合物としては、具体的には、2-10 メチルイミダゾール、2ーエチルイミダゾール、2ープチルイミダゾール、2ープチルイミダゾール、2ープチルイミダゾール、2ープチルイミダゾール、2ープチルイミダゾール、2ーエチルイミダゾール、2ーウンデシルイミダゾール、2ーエチルイミダゾール等を例示することができる。サに2ーメチルイミダゾール、2ーエチルイミダゾール、2ーエチルイミダゾール、2ープチルイミダゾール、2ープチルイミダゾール、2ープチルイミダゾール、4ーメチルイミダゾール、2ープチルイミダゾール、4ーメチルイミダゾール、2・4ージメチルイミダゾール及び2ーエチルー4ーメチルイミダゾールから選ばれるのが好ましい。

本発明におけるアミノートリアゾール骨格を有する化合物は、 トリアゾール骨格の炭素原子にアミノ基が結合している化合物 であるのが好ましく、工業的に生産されていることを考慮すると 3 - アミノー1, 2, 4 - トリアゾールがより好適である。

本発明の金属用研磨液には、さらに、アミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物を、金属防食剤として含有することができる。

- アミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物として 5 は、例えば、1,2,3-トリアソール、1,2,4-トリアソ ール、ペンゾトリアゾール、1 - ヒドロキシベンゾトリアゾール、 1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2,3-ジカル ボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリ アゾール、4-カルボキシル (-1H-) ベンゾトリアゾール、 10 4-カルボキシル (-1 H-) ベンソトリアゾールメチルエステ ル、4-カルボキシル(-1H-) ペンソトリアゾールブチルエ ステル、4-カルボキシル (-1H-) ベンゾトリアゾールオク チルエステル、5-ヘキシルペンゾトリアゾール、[1, 2, 3 ーペンゾトリアゾリルー1ーメチル][1,2,4.-トリアゾリ 15 ルー1-メチル] [2-エチルヘキシル] アミン、トリルトリア ゾール、ナフトトリアゾール、ビス [(1-ベンゾトリアゾリル) メチル〕ホスホン酸等を例示できる。これら金属防食剤は1種類 単独で、もしくは2種類以上組み合わせて用いることができる。
- 20 金属防食剤は、アミノートリアゾール骨格を有する化合物及びアミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物の少なくとも一方と、イミダゾール骨格を有する化合物とを併用することがより好ましい。また、アミノートリアゾール骨格を有する化合物とアミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物とを 4 併用することもより好ましい。

本発明における金属防食剤の総配合量は、金属用研磨液の総量

に対して 0 . 0 0 1 ~ 1 0 重量 % とすることが好ましく、 0 . 0 1 ~ 8 重量 % とすることがより好ましく、 0 . 0 2 ~ 5 重量 % とすることが特に好ましい。この配合量が 0 . 0 0 1 重量 % 未満では、エッチングの抑制が困難となったり、充分な研磨速度の向上が得られなかったりする傾向があり、 1 0 重量 % を超えると研磨速度が飽和したり低くなったりする傾向がある。金属防食剤としてアミノートリアゾール 骨格を有する化合物のみを用いる場合は 0 . 0 5 ~ 5 重量 % とすることが特に好ましい。

20 酸化剤の配合量は、金属用研磨液の総量に対して、0.1~5 0重量%とすることが好ましく、0.2~25重量%とすること がより好ましく、0.3~15重量%とすることが特に好ましい。 配合量が0.1重量%未満では、金属の酸化が不充分でCMP速度が低くなる傾向があり、50重量%を超えると、研磨面に荒れ が生じる傾向がある。

本発明における酸化金属溶解剤は、水溶性のものであれば特に

10

15

20

25

制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、 2 ーメチル酪酸、 n ー へキサン酸、 3 、 3 ージメチルの酪酸、 2 ーメチルへやサン酸、 n ー ヘプタン酸、 2 ーメチルへやサン酸、 n ー ヘプタン酸、 2 ーメチルへやサン酸、 n ー イクタン酸、 2 ーエチルへキサン酸、 安息香酸、グリコール酸、 サリチル酸、 グリセリン酸、 シュウ酸、 マレイン酸、 プリセリン酸、 マレイン酸、 マレイン酸、 アジピン酸、 ピメリン酸、 マレイン酸酸、 でから できる。 また塩酸、 硫酸、 のアンモニウム塩等の のアンモニウム、 硝酸 のアンモニウム、 硝酸 のアンモニウム、 硝酸 で から、 が後のアンモニウム、 硝酸 で から、 これらの中で特に、 カム塩類、 例えば過 硫酸 アンモニウム、 硝酸 アンモニウム 等、 クロム 酸等が挙げられる。 これらの中で特に、 効果的に 研磨できるという点で 半酸、 マロン酸、 クエン酸が 金属層の CMPに対して 好適である。 これら で 類類単独で、 もしくは 2 種類以上組み合わせて 用いることができる。

酸化金属溶解剤成分の配合量は、金属用研磨液の総量に対して 0.001~10重量%とすることが好ましく、0.01~8重量%とすることがより好ましく、0.02~5重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満になると研磨速度が極端に減少する傾向があり、10重量%を超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

本発明の金属用研磨液は、さらに水溶性ポリマを含むことができる。水溶性ポリマとしては、例えば、アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びプルラン等の多糖類;ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアミド酸、ポリマレイン

10

15

20

25

酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸;ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアクリルアミド、ポリアミノアクリルアミド、ポリアクリル酸テンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩等に例示されるポリカルボン酸の塩及びエステル及び誘導体;ポリニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられる。また、これらのエステル及びたれるのアンモニウム塩も挙げられる。

その中でも多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸のエステル、ポリカルボン酸の塩、ポリアクリルアミド及びピニル系体的にマからなる群より選ばれた少なくとも一種が好ましく、具体のアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリンカリンド、ポリピニルアルコール及びポウリルピロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニリンとはが好ましい。但し、適用する基体が半導体集積回路用シリンと基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲンと基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンキニウム塩が望ましい。なお、基体がガラス基板等である場合はその限りではない。

水溶性ポリマの配合量は、研磨液の総量に対して0~10重量%とすることが好ましく、0.01~8重量%がより好ましく、0.02~5重量%が特に好ましい。この配合量が10重量%を超えると研磨速度が低下する傾向がある。

水溶性ポリマの重量平均分子量(GPC測定、標準ポリスチレ

10

ン換算)は500以上とすることが好ましく、1,500以上とすることがより好ましく、5,000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下が好ましい。重量平均分子量が500未満では高い研磨速度が発現しない傾向にある。本発明では、重量平均分子量が500以上である少なくとも一種の水溶性ポリマを用いることが好ましい。

本発明の研磨液は、砥粒を含有しても良い。LSI等の銅または銅合金配線の絶縁膜層として二酸化珪素膜が用いられるが、この場合バリア層であるタンタル等の研磨に引き続き、本発明の研磨液で二酸化珪素膜を研磨する場合には、砥粒を含有するのが好ましい。

本発明における砥粒としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、 セリア、チタニア、ゲルマニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリ スチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒のいず 15 れでもよいが、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニ ア、ゲルマニアから選ばれた1種以上であるのが好ましい。 さら に、研磨液中での分散安定性が良く、СMPにより発生する研磨 傷(スクラッチ)の発生数の少ない、平均粒径が150nm以下 のコロイダルシリカ、コロイダルアルミナが好ましい。ここで、 20 平均粒径は、バリア層の研磨速度がより大きくなる100mm以 下がより好ましく、70nm以下がさらに好ましい。コロイダル シリカはシリコンアルコキシドの加水分解または珪酸ナトリウ ムのイオン交換による製造方法が知られており、コロイダルアル ミナは硝酸アルミニウムの加水分解による製造方法が知られて 25 いる。

25

砥粒を配合する場合、砥粒の濃度は、研磨液総重量に対し、0.01~20.0重量%が好ましく、0.05~15.0重量%がより好ましく、0.1~8.0重量%が最も好ましい。砥粒濃度が0.01重量%未満では、砥粒を添加する効果がみられず、20.0重量%を超えて添加すると、砥粒が凝集しやすくなるだけでなく、研磨速度に差が見られないためである。

本発明の金属用研磨液には、上述した材料のほかに必要に応じて、界面活性剤等の分散剤、ビクトリアピュアブルー等の染料、フタロシアニングリーン等の顔料等の着色剤などを 0.01~1 重量%程度、より好ましくは 0.1~0.8 重量%程度含有させてもよい。なお、水の配合量は残部でよく、含有されていれば特に制限はない。

本発明を適用する被研磨膜である金属膜としては、銅、銅合金、銅酸化物、銅合金の酸化物(以下、銅及びその化合物という。)、 タンタル、窒化タンタル、タンタル合金等(以下、タンタル及びその化合物という。)、チタン、窒化チタン、チタン合金等(以下、チタン及びその化合物という。)、タングステン、窒化タングステン、タングステン合金等(以下、タングステン及びその化合物という。)などを例示することができ、公知のスパッタ法、メッキ20 法により成膜できる。さらに、金属膜は、二種以上の上記金属を組み合わせた積層膜であってもよい。

上記積層膜としては、上層(初めに研磨される第一の膜)が銅及びその化合物から選ばれ、下層(続いて研磨される第二の膜)がタンタル及びその化合物、チタン及びその化合物、タングステン及びその化合物から選ばれるものが例示できる。

本発明の金属用研磨液を用いることにより上記の二種以上の

10

15

20

金属膜の積層膜を連続して研磨することができる。換言すれば、金属膜毎に研磨液を変更する手間が省ける。

本発明の第1の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜である金属膜を有する基体を研磨布に押圧した状態で、研磨定盤と基体とを相対的に動かすことによって被研磨膜である金属膜を研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、金属層を有する基体を保持するホルダーと、研磨布(研磨パッド)を貼り付けることができ、回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある研磨定盤とを有する一般的な研磨装置が使用できる。

研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂等が使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、研磨定盤の回転速度は基体が飛び出さないように200 rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する基体の研磨布への押し付け圧力(研磨圧力)は1~100kPaが好ましく、CMP速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、5~50kPaがより好ましい。

研磨方法は、研磨定盤と基体とを相対的に動かすのであれば、 被研磨膜や研磨装置により適宜選択できる。例えば、研磨定盤を 回転させる他に、ホルダーを回転や揺動させる研磨方法、研磨定 盤を遊星回転させる研磨方法、ベルト状の研磨布を長尺方向の一 方向に直線状に動かす研磨方法等が挙げられる。なお、ホルダー は固定、回転、揺動のいずれの状態でも良い。

研磨している間、研磨布表面と基体の被研磨面との間には金属 25 用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。

25

研磨終了後の基体は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を 用いて基体上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させるこ とが好ましい。

本発明の金属用研磨液及びこの研磨液を用いる研磨方法は、金属の研磨速度が充分に高く、且つエッチング速度が小さいため、生産性が高く、金属表面の腐食及びディッシングが小さいため、微細化、薄膜化、寸法精度、電気特性に優れ、信頼性の高い半導体デバイス及び機器の製造に好適である。

すなわち本発明の第2の研磨方法は、表面が凹部および凸部からなる層間絶縁膜と、前記層間絶縁膜を表面に沿って被覆するバリア層と、前記凹部を充填してバリア層を被覆する配線金属層とを有する基板の配線金属層を研磨して前記凸部のバリア層を露出させる第1研磨工程と、該第1研磨工程後に、少なくともバリア層および凹部の配線金属層を研磨して凸部の層間絶縁膜を露出させる第2研磨工程とを含み、少なくとも第2研磨工程で本発明の金属用研磨液を用いて研磨する研磨方法である。

層間絶縁膜としては、シリコン系被膜や有機ポリマ膜が挙げられる。シリコン系被膜としては、二酸化ケイ素、フルオロシリケートグラス、トリメチルシランやジメトキシジメチルシランを出発原料として得られるオルガノシリケートグラス、シリコンオキャ、シリコンカーバイド及びシリコンナイトライドが挙げられる。がよれる。特に、オルガノシリケートグラスが好ましい。これには、全方では、全方では、全方では、全方では、からの膜は、CVD法、スピンコート法、ディップコート法、またはスプレー法等によって成膜される。

10

バリア層は層間絶縁膜中への銅等の金属拡散防止、および絶縁 膜と金属との密着性向上のために形成される。バリア層は、タン グステン及びタングステン化合物、タンタル及びタンタル化合物、 チタン及びチタン化合物のうちから選ばれる少なくとも1種で あるのが好ましく、1種の組成からなる単層構造であっても2種 以上の組成からなる積層構造であってもよい。

配線金属層としては、銅及びその化合物、タングステン、タングステン合金、銀、金等の金属が主成分の層が挙げられる。これらのうち、銅及びその化合物から選ばれる少なくとも1種を含む層を研磨するのが好ましい。配線金属層は公知のスパッタ法、メッキ法によりバリア層の上に成膜できる。

以下、本発明の研磨方法の実施態様を、半導体デバイス製造工程における配線層の形成に沿って説明する。

まず、シリコンの基板上に二酸化ケイ素等の層間絶縁膜を積層 する。次いで、レジスト層形成、エッチング等の公知の手段によって、層間絶縁膜表面に所定パターンの凹部(基板露出部)を形成して凸部と凹部とからなる層間絶縁膜とする。この層間絶縁膜上に、表面の凸凹に沿って層間絶縁膜を被覆するタングステン等のパリア層を蒸着またはCVD等により成膜する。さらに、前記20 凹部を充填するようにパリア層を被覆する銅等の配線金属層を蒸着、めっきまたはCVD等により形成する。

(第1研磨工程) 次に、この半導体基板を研磨装置に固定し、表面の配線金属層を被研磨面として、研磨液を供給しながら研磨する。これにより、層間絶縁膜凸部のバリア層が基板表面に露出し、層間絶縁膜凹部に前記金属層が残された所望の導体パターンが得られる。

10

15

20

25

(第2研磨工程) 次いで、前記導体パターンを被研磨面として、少なくとも、前記露出しているパリア層および凹部の配線を属層を、本発明の研磨液を供給しながら研磨する。凸部のパリ金属の下の層間絶縁膜が全て露出し、凹部に配線層となる前記を同の形式を引きられて、凸部と凹部との境界にバリア層の断面が露出したの所望のパターンが得られた時点で研磨を終了する。研磨後了時間で研磨を終れた平坦性を確保するために、オーバー研磨(別えば、第2研磨工程で所望のパターンを得られるまでの時間が100秒の場合、この100秒の研磨に加えて50秒追加して研磨を0秒の場合、この100秒の研磨に加えて50秒追加して研磨50%という。)して凸部の層間絶縁膜の一部を含む深さまで研磨しても良い。

第2研磨工程では、本発明の第1の研磨方法のように基板の被研磨面を研磨布に押圧した状態で研磨布と基板とを相対的に動かして被研磨面を研磨する研磨方法の他に、金属製または樹脂製のブラシを接触させる方法、研磨液を所定の圧力で吹きつける研磨方法も挙げられる。

第1研磨工程および第2研磨工程のうち、少なくとも第2研磨工程で本発明の研磨液を用いて研磨する。第1及び第2研磨工程で引き続いて、本発明の研磨液を使用して研磨してもよい。この場合、第1研磨工程と第2研磨工程との間は、特に被研磨面の洗浄工程や乾燥工程等を行う必要はないが、研磨定盤や研磨布の取り換えや、加工荷重等を変更させるために停止させてもよい。第1研磨工程および第2研磨工程で使用する本発明の研磨液は同一組成でも異なった組成でもよいが、同一組成の研磨液であれば、第1研磨工程から第2研磨工程へ停止せずに連続して研磨を続けることができるため、生産性に優れる。

このようにして形成された金属配線の上に、さらに、層間絶縁膜、バリア層及び配線金属層を形成し、これを研磨して半導体基板全面に渡って平滑な面として第2層目の金属配線を形成する。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の配線層数を有する半導体デバイスを製造できる。

#### 実 施 例

5

15

以下、実施例により本発明を説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

10 [実施例1~12及び比較例1、2]

(金属用研磨液作製方法)

金属用研磨液は、総量に対してリンゴ酸 0.15重量%、水溶性ポリマ(アクリル系重合体、重量平均分子量:約1万) 0. 15重量%、表1及び表2に示すアミノトリアゾール化合物 0.

2 重量%、アミノトリアゾール化合物以外の金属防食剤として表 1 及び表 2 に示すベンゾトリアゾール 0.2 重量%および/またはイミダゾール化合物 0.05 重量%、過酸化水素水 9 重量%、残部を水として混合して調製した。

得られた金属用研磨液を用いて以下の条件でエッチング及び 20 CMP研磨し、評価した。表1に銅基体に対するCMPの研磨速度、エッチング速度を、表2にタングステン基体に対する研磨速度、エッチング速度を併記する。

### (研磨条件)

銅基体:厚さ1500nmの銅金属を堆積したシリコン基板タングステン基体:厚さ600nmのタングステン化合物を堆積したシリコン基板

研磨液供給量:15cc/分

研磨パッド:発泡ポリウレタン樹脂(ロデール社製型番ICI000)

研磨圧力: 29. 4kPa (300gf/cm²)

5 基体と研磨定盤との相対速度: 4 5 m / m i n 、研磨定盤回転速度: 7 5 r p m

(評価項目)

研磨速度:各膜の研磨前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して 求めた。

10 エッチング速度:それぞれの基体を攪拌した金属用研磨液(室温、25℃、攪拌600rpm)へ浸漬し、浸漬前後の金属層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

[実施例13~24および比較例3]

(金属用研磨液作製方法)

金属用研磨液は総量に対してリンゴ酸 0.15重量%、水溶性ポリマ(アクリル系重合体、重量平均分子量:約1万) 0.15重量%、表3に示すイミダゾール化合物 0.2重量%、表3に示すベンゾトリアゾールまたは3-アミノー1,2,4-トリアゾール 0.2重量%、過酸化水素水 9重量%、残部を水と0 して混合して調製した。

得られた金属用研磨液を用いて実施例1と同様にエッチング及びCMP研磨し、評価した。エッチング速度を表3に併記する。

(表1)

	アミノー	<b>本屋(社会が</b> )	銅(単位:	n m/分)
	トリアゾール	金属防食剤	研磨速度	エッチン グ速度
実施例 1	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	ベンゾトリアゾール	173.4	0. 27
実施例 2	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2-ブチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	221.9	0.46
実施例	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2-エチル-4-メチル イミダゾール ベンゾトリアゾール	188. 4	0. 20
実施例	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2,4-ジメチル イミダゾール ベンゾトリアゾール	133.0	0. 19
実施例 5	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	なし	1 3 2. 2	2. 50
比較例 1	なし	なし	123.0	4. 70

# (表2)

	<del></del>				
	アミノー トリアゾール	金属防食剤	タングスラ (単位:nn		
who the true			研磨速度	エッチン グ速度	
実施例	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2ープチルイミダゾール	1 2 0 . 2	0.33	
実施例 7	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2-ブチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	80.7	0. 16	
実施例 8	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2-エチルイミダゾール	116.0	1. 21	
実施例	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2- (イソプロピル) イミダゾール ベンゾトリアゾール	163.0	1. 24	
実施例 10	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2-プロビルイミダゾール ベンゾトリアゾール	147.0	1. 51	
実施例 1 1	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	2, 4 ージメチル イミダゾール ベンゾトリアゾール	81.0	0.37	
実施例 1 2	3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	なし	82.2	2. 00	
比較例	なし	なし	30. 2	2. 53	

# (表3)

		エッチング速度 (nm/分)	
	金属防食剤		
		銅	タングス テン
実施例13	2-メチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0.30	1. 00
実施例14	2 - エチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0.03	1. 21
実施例15	2- (イソプロピル) イミダゾール ベンゾトリアゾール	0. 19	1. 24
実施例16	2-プロピルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0. 13	1. 51
実施例17	2プチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0. 46	0. 16
実施例18	4-メチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0.09	0. 15
実施例19	2, 4-ジメチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0. 19	0.37
実施例20	2-エチル-4-メチルイミダゾール ベンゾトリアゾール	0. 20	0.86
実施例21	2ープチルイミダゾール	1.80	0.33
実施例22	4-メチルイミダゾール	2. 12	1. 40
実施例23	2,4-ジメチルイミダゾール	1. 69	0.36
実施例 2 4	3-アミノー1,2,4ートリアゾール	2. 50	2. 00
比較例 3	ベンゾトリアゾール	2. 50	10.00

実施例1~5は銅の研磨速度がいずれの場合も130nm/min以上であり、比較例1と比べて改善されている。一方、エッチング速度についても比較例と比較して充分低い値であった。

実施例6~12はタングステンの研磨速度がいずれの場合も 80 nm/min以上であり、比較例2と比べて改善されている。 一方、エッチング速度についても比較例と比較して充分低い値であった。

実施例13~20は銅のエッチング速度がいずれの場合も0.5 nm/min以下であり、比較例3と比べて大きく改善されて10 いる。一方タングステンにおいても比較例と比較して充分低い値であった。実施例21~24も、タングステンにおいて充分に低く、実用レベルであった。

また、実施例 1 3 ~ 2 4 で銅、タングステンの研磨速度はそれ ぞれ 1 0 0 n m / m i n、 2 0 n m / m i n 以上であり、充分に 15 実用レベルであった。

# [実施例25]

リンゴ酸 0.15重量%、水溶性ポリマ(アクリル系重合体、 重量平均分子量:約1万)0.15重量%、3-アミノ-1,2, 4-トリアゾール 0.3重量%、ベンゾトリアゾール 0.14 20 重量%、2,4-ジメチルイミダゾール 0.05重量%、砥粒 (コロイダルシリカ、一次粒径30nm)0.4重量%及び過酸 化水素水 9重量%、残部を水として混合して金属用研磨液を調 製した。

二酸化シリコン中に深さ 0 . 5 ~ 1 0 0 μ m の溝を形成して、 25 公知の方法によってバリア層として厚さ 5 0 n m のタングステン層を形成し、その上層に銅膜を 1 . 0 μ m 形成したシリコン基 板を用意した。基板表面全面で二酸化シリコンの凸部が露出するまで上記研磨液によって実施例1と同様の研磨条件で研磨を行った。研磨時間は2分であり、約500nm/min以上の研磨速度が得られた。次に、触針式段差計で配線金属部幅100μm、絶縁膜部幅100μmが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めたところ70nmであり、充分実用的な値であった。

[ 実施例 2 6 ]

5

リンゴ酸 0.15重量%、水溶性ポリマ(アクリル系重合体、 10 重量平均分子量:約1万)0.15重量%、3-アミノ-1,2, 4-トリアゾール 0.3重量%、ベンゾトリアゾール 0.14 重量%、2,4-ジメチルイミダゾール 0.05重量%、過酸 化水素水 9重量%、残部を水として混合して研磨液を調製した。 この研磨液を用いた以外は実施例1と同様にして、エッチング を行った。このときのエッチング速度は、銅では0.37nm/

min、タングステンでは 0.49nm/minであった。 実施例 25で使用したのと同じシリコン基板を表面全面で二酸化シリコンの凸部が露出するまで上記研磨液によって実施例 1と同様の研磨条件で研磨を行った。研磨時間は 3分であり、約350nm/min以上の研磨速度が得られた。次に、触針式段差計で配線金属部幅 100μm、絶縁膜部幅 100μmが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁膜部に対する配線金属部の膜減り量を求めたところ 50nmであり、十分実用的な値であった。

20

本発明の金属用研磨液は、エッチング速度を低く保ちつつ、研磨速度を充分上昇させ、金属表面の腐食とディッシングの発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とするものである。

本発明の研磨方法は、エッチング速度を低く保ちつつ、研磨速度を充分上昇させ、金属表面の腐食とディッシングの発生を抑制し、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を生産性、作業性、歩留まり良く、行うことのできるものである。

# 請求の範囲

- 1. 酸化剤、酸化金属溶解剤、金属防食剤及び水を含有し、前記金属防食剤がアミノートリアゾール骨格を有する化合物及びイミダゾール骨格を有する化合物の少なくとも一方である金属用研磨液。
- 2. アミノートリアゾール骨格を有する化合物が、トリアゾール環の炭素にアミノ基が結合した化合物である請求の範囲第 1 項記載の金属用研磨液。
- 10 3. アミノートリアゾール骨格を有する化合物が、3-アミノー1,2,4-トリアゾールである請求の範囲第1項または第2項記載の金属用研磨液。
  - 4. イミダゾール骨格を有する化合物が、下記一般式(I)

$$R_1$$
 $N$ 
 $R_2$ 
 $R_3$ 

15

5

(一般式(I)中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、それぞれ独立して水素原子、アミノ基、又は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル鎖を示す。ただし、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ のすべてが水素原子である場合を除く。)で表される化合物である請求の範囲第 1 項記載の金属用研磨液。

20 5. イミダゾール骨格を有する化合物が、2ーメチルイミダゾール、2ーエチルイミダゾール、2ー(イソプロピル)イミダゾール、2ープロピルイミダゾール、2ーブチルイミダゾール、4ーメチルイミダゾール、2,4ージメチルイミダゾール及び2ー

エチルー4ーメチルイミダゾールからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第1項または第4項記載の金属用研磨液。

- 6. 金属防食剤が、アミノ基を有さないトリアゾール骨格を有 5 する化合物をさらに含む請求の範囲第1項~第5項のいずれか 記載の金属用研磨液。
- 7. アミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物が1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール及び1-ヒドロキシベンゾトリアゾールからなる群より
   10 り選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第6項記載の金属用研磨液。
  - 8. 金属防食剤が、アミノートリアゾール骨格を有する化合物及びアミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物の少なくとも一方と、イミダゾール骨格を有する化合物とを含む請求の範囲第6項または第7項記載の金属用研磨液。
    - 9. 金属防食剤が、アミノートリアゾール骨格を有する化合物とアミノ基を有さないトリアゾール骨格を有する化合物とを含む請求の範囲第6項~第8項のいずれか記載の金属用研磨液。
- 10. さらに水溶性ポリマを含む請求の範囲第1項~第9項の20 いずれか記載の金属用研磨液。
  - 11. 水溶性ポリマが、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸のエステル、ポリカルボン酸の塩、ポリアクリルアミド及びビニル系ポリマからなる群より選ばれた少なくとも一種である請求の範囲第10項記載の金属用研磨液。
- 25 12. 金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、過硫酸塩及びオゾン水からなる群より選ばれる

20

少なくとも一種である請求の範囲第1項~第11項のいずれか記載の金属用研磨液。

- 13. 酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸からなる群より選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第1項~第12項のいずれか記載の金属用研磨液。
- 14. さらに、砥粒を含む請求の範囲第1項~第13項のいずれか記載の金属研磨液。
- 15. 研磨される金属膜が、銅、銅合金、銅酸化物、銅合金の10 酸化物、タンタル及びその化合物、チタン及びその化合物、タングステン及びその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第1項~第14項のいずれか記載の金属用研磨液。
- 16. 研磨定盤の研磨布上に請求の範囲第1項〜第15項のい ずれか記載の金属用研磨液を供給しながら、金属膜を有する基体 を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基体とを相対的に動かす ことによって金属膜を研磨する研磨方法。
  - 17. 金属膜が、銅、銅合金、銅の酸化物、銅合金の酸化物、 タンタル及びその化合物、チタン及びその化合物、タングステン 及びその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種である 請求の範囲第16項記載の研磨方法。
    - 18. 二種以上の金属膜の積層を連続して研磨する請求の範囲 第16項または第17項記載の研磨方法。
- 19. 二種以上の金属の積層膜のうち、初めに研磨される第一 25 の膜が銅、銅合金、銅酸化物、銅合金の酸化物から選ばれる一種 以上であり、次に研磨される第二の膜がタンタル及びその化合物、

WO 2004/111157

5

10

チタン及びその化合物、タングステン及びその化合物から選ばれる一種以上である請求の範囲第18項記載の研磨方法。

20. 表面が凹部および凸部からなる層間絶縁膜と、前記層間絶縁膜を表面に沿って被覆するバリア層と、前記凹部を充填してバリア層を被覆する配線金属層とを有する基板の配線金属層を研磨して前記凸部のパリア層を露出させる第1研磨工程と、該第1研磨工程後に、少なくともバリア層および凹部の配線金属層を研磨して凸部の層間絶縁膜を露出させる第2研磨工程とを含み、少なくとも第2研磨工程で請求の範囲第1項~第15項のいずれか記載の金属用研磨液を用いて研磨する研磨方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/07554

A CTAS	SIEICATION OF CO		PCT/JI	203/07554
Int	SIFICATION OF SUBJECT MATTER .Cl <sup>7</sup> C09K13/00, 3/14, B24B37/	00, H01L21/304,	, 21/306,	C23F1/16
According	to International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and	i IPC	
Minimum	OS SEARCHED .			
Int	locumentation searched (classification system followers) C09K13/00-13/12	d by classification symbol	ls)	
Documenta Jits Koka	tion searched other than minimum documentation to t uyo Shinan Koho 1922–1996 i Jitsuyo Shinan Koho 1971–2003	he extent that such docum Jitsuyo Shinan Toroku Jitsuyo	i Toroku Koh	1996-2003
Electronic o CAS,	lata base consulted during the international search (na ONLINE (STN)	me of data base and, when	re practicable, sear	ch terms used)
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where a	appropriate, of the relevan	t passages	. Relevant to claim No
X Y	JP 2002-134442 A (Hitachi C 10 May, 2002 (10.05.02), Claims; Par. Nos. [0002] to [0024]; table 1 (Family: none)	hemical Co., L	td.),	1-3, 10-20 4-9
Y	EP 0696651 A1 (MEC CO., Ltd 14 February, 1996 (14.02.96) Claims; page 2, lines 10 to to page 3, line 4; table 1		ne 51	1,4,5,12,13, 15 2,3,6-11,14, 16-20
X Y	& JP 8-60386 A  EP 1260607 A2 (Shipley Compa 27 November, 2002 (27.11.02) Claims; Par. Nos. [0022] to & JP 2003-34875 A			1,4,5,12,13, 15 2,3,6-11,14, 16-20
× Furthe	or documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family	annev	
Special categories of cited documents:  A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date on document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  P" document published after the international filing date on priority date and not in conflict with the application but cited understand the principle or theory underlying the invention can considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannonsidered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannonsidered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family		application but cited to lying the invention imed invention cannot be d to involve an inventive imed invention cannot be when the document is ocuments, such killed in the art nily		
	eptember, 2003 (16.09.03)	Date of mailing of the in 07 October	eternational search , 2003 (07	report .10.03)
Japan	iling address of the ISA/ nese Patent Office	Authorized officer		
vouiiiie No.		Telephone No.		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07554

	PCT/JP03/0755		203/07554
C (Continua	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant	passages	Relevant to claim No
X Y	JP 11-172467 A (Ebara Densan Ltd., Tokio), 29 June, 1999 (29.06.99), Claims; Par. Nos. [0001], [0007] to [0009] [0017] to [0021] (Family: none)	,	1-3,12,13,15 4-11,14, 16-20
X Y	DE 19926117 A1 (Ebara Densan Ltd., Tokio), 16 December, 1999 (16.12.99), Claims; column 13; beispiel 10; tabelle 10 & JP 2000-64067 A		1-3,12,13,15 4-11,14, 16-20
A	JP 11-204942 A (Hitachi Chemical Co., Ltd. 30 July, 1999 (30.07.99), Claims; Par. Nos. [0018], [0020] to [0021] (Family: none)	.),	1-20
A	WO 00/13217 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd. 09 March, 2000 (09.03.00), Claims & EP 1137056 A1	),	1-20
		·	_

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

#### 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Α.

Int.Cl' C09K13/00, 3/14, B24B37/00, H01L21/304, 21/306, C23F1/16

#### 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl7 C 0 9 K 1 3/0 0-1 3/1 2

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE (STN)

C. 関連すると認められる文献					
引用文献の	三				
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号			
X Y	JP 2002-134442 A (日立化成工業株式会社) 2 002.05.10,特許請求の範囲,[0002-0007],[0019],[002 4],表1 (ファミリー無し)	1-3, 10-20 4-9			
X Y	EP 0696651 A1 (MEC CO., Ltd.) 1996. 02. 14,特許請求の範囲,第2頁第10-19行、第2頁第51行- 第3頁第4行、TABLE1 &JP 8-60386 A	1, 4, 5, 12, 13, 15 2, 3, 6–11, 14, 16–20			
X Y	EP 1260607 A2 (Shipley Company LLC) 200 2.11.27,特許請求の範囲,[0022-0026] &JP 2003	1, 4, 5, 12, 13, 15 2, 3, 6–11, 14, 16–20			
\	2003 WJF 2003	2, 3, 6-11, 14, 16-20			

#### X C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- \* 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.09.03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 特許庁審査官(権限のある職員) 寺坂 真貴子



4 V 9457

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国际山嶼省等 PC1/JPU3/07554				
C (続き). 引用文献の	関連すると認められる文献			
カテゴリー*	一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一	関連する 請求の範囲の番号		
	-34875 A			
X Y	JP 11-172467 A (株式会社荏原電産) 1999. 06.29,特許請求の範囲,[0001],[0007-0009],[0017-0021] (ファミリー無し)	1-3, 12, 13, 15 4-11, 14, 16-20		
X Y	DE 19926117 A1 (Ebara Densan Ltd., Tokio) 1 999. 12. 16, 特許請求の範囲, 第13欄 Beispiel 10, Ta belle 10, FIG.1 & JP 2000-64067 A	1-3, 12, 13, 15 4-11, 14, 16-20		
A	JP 11-204942 A (日立化成工業株式会社) 199 9.07.30,特許請求の範囲,[0018],[0020-0021] (ファミリー無し)	1-20		
A	WO 00/13217 A1 (日立化成工業株式会社) 20 0.03.09,特許請求の範囲 &EP 1137056 A1	1-20		